

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **237 647 A1**

4(51) **C 03 B 1/00**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 03 B / 276 667 1	(22)	24.05.85	(44)	23.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau, 6300 Ilmenau, Straße der DSF 1, DD
(72)	Dressel, Horst, Dipl.-Ing.; Bader, Ernst, Dr. rer. nat. Dipl.-Mineraloge, DD

(54) **Verfahren zur Verminderung der Gemengeverstaubung bei alkaliarmen Molybdäneinschmelzgläsern**

(57) Die Verstaubung von Glasgemenge führt dazu, daß die notwendige bzw. vorgegebene Glaszusammensetzung nur in einer verhältnismäßig großen Toleranzbreite eingehalten werden kann. Eine hohe Konstanz der physikalisch-chemischen Parameter des Glases ist kaum erreichbar. Die erfinderische Lösung sieht die Bindung der Gemengebestandteile mit der Bildung von Feststoffbrücken aus Magnesiumoxidchloriden durch die Reaktion von MgO und konzentrierter $MgCl_2$ -Lösung vor.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Herstellungsverfahren eines nicht-staubenden, während des Transportes und Einlegens in flammenbeheizte Glasschmelzwannen nicht-entmischenden Gemenges eines alkaliarmen Molybdän-Einschmelzglases, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Gemenge zur Erhöhung der Bindefestigkeit und zur Verbesserung des Einschmelzverhaltens und der Läuterung bis zu 1,0% des MgO-Gehaltes des Glases in Form einer konzentrierten $MgCl_2$ -Lösung mit einem maximalen R_2O -Gehalt bis zu 10% zugesetzt wird und weiterhin zur Verbesserung der Bindung der Gemengebestandteile die Zugabe von Eigenscherben mit einer maximalen Korngröße bis 5 mm und 3–6% Wassergehalt erfolgt, wobei dieses Gemenge nach dem Mischen in bekannter Weise durch Pelletierung, Brikettierung oder Kompaktierung verdichtet werden kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Glasgemenge für alkaliarme hochschmelzende Erdalkali-Alumo-Borosilikatgläser (Molybdäneinschmelzgläser) erzeugt, die beim Einlegen in flammenbeheizte Glasschmelzwannen nicht verstauben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hochschmelzende alkaliarme bzw. alkalifreie Erdalkali-Alumo-Borosilikatgläser werden zur Herstellung von Glasrohren für Molybdän- bzw. Wolfram-Halogen-Kreislauplampen erschmolzen.

In der DE-OS 1596767 wird ein Glas der Zusammensetzung SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, MgO, BaO beschrieben, wozu ein Gemenge aus Sand, blättrigem Aluminiumoxid, Borsäure, kalziniertem Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Bariumnitrat und chemisch reinem Calciumcarbonat hergestellt wird.

Das in US 3978362 vorgestellte Glas für Wolfram-Bromlampen wird aus den Rohstoffen Sand, gebranntes Aluminiumoxid, $CaCO_3$, MgO, $BaCO_3$, $SrCO_3$ erschmolzen. In der DE-OS 1496081 wird ein Erdkaliborosilikatglas vorgestellt, welches aus den Rohstoffen Sand, kalzinierte Tonerde, Borsäure, Dolomitkalkhydrat, Bariumkarbonat, Kalkstein und Arsentrioxid geschmolzen wird.

Nach GB 1527785 wird ein Glas, bestehend aus 14–21% CaO, 0–5% MgO, 0–7% BaO, 13–16% Al_2O_3 und 58–63% SiO_2 aus Sand, kalzinierter Tonerde, $CaCO_3$, Magnesiumoxid, Bariumkarbonat und Strontiumkarbonat produziert.

Infolge der notwendigen geringen Korngrößen (Sand, Dolomit, MgO, kalz. Tonerde) gehen beim Einlegen dieser Glasgemenge in flammenbeheizten Wannen diese Rohstoffe bereits in beträchtlichen Mengen verloren, indem sie mit den heißen Flammgasen ausgetragen werden. Die Folge sind unkontrollierte Veränderungen der Zielsynthese und damit unzulässig hohe Schwankungen in den physikalischen Eigenschaften des ausgearbeiteten Glases mit nachteiligen Einflüssen auf die Verarbeitbarkeit.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für Glasgemenge, welches gegenüber den bekannten technischen Lösungen zu Gemengen für hochschmelzenden, alkaliarme bzw. -freie Erdalkali-Alumo-Borosilikatgläser führt, die sich durch wesentlich geringere Verstaubungsneigung beim Einlegen in flammenbeheizten Glasschmelzwannen auszeichnen und damit eine hohe Konstanz der physikalisch-chemischen Parameter des Glases garantieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Verringerung der Verstaubungsneigung o. g. Glasgemenge wird im Wesentlichen durch die Anwendung von Verfahren der Gemengevorbehandlung erreicht, wobei eine Erhöhung der Bindefestigkeit der Gemengebestandteile nach der Gemengeherstellung im Mischer, dem Transport und dem Einlegen des Gemenges in die flammenbeheizte Glasschmelzwanne angestrebt und erzielt wird.

Die Bindung der Gemengebestandteile in ausreichender Festigkeit ergibt sich aus der Bildung von Feststoffbrücken aus Magnesiumoxidchloriden durch die Reaktion von MgO und konzentrierten $MgCl_2$ -Lösungen nach der entsprechenden $MgCl_2$ -Lösungszugabe im Gemengemischer. Während der Gemengepelletierung oder -kompaktierung zugegebenes Wasser führt zur Bildung weiterer Feststoffbrücken von $Mg(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ und damit zur weiteren Gemengebindung. Infolge der exotherm verlaufenden Reaktionen zu Magnesiumoxidchloriden und zu Erdalkalihydroxiden kann auf eine Erwärmung des Gemenges während der Pelletierung oder Kompaktierung oder abschließende Trocknung weitgehend verzichtet werden.

Die Trockenbruchfestigkeit der Pellets, gemessen an Pellets von 10 mm Ø zwischen zwei Platten, erreicht damit Werte von 10–20 kg/cm² und ermöglicht eine Lagerung sowie den Transport mit Fallhöhen bis zu 0,5 m.

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäße Herstellung des Gemenges soll wie folgt näher erläutert werden.
Für die Schmelze von 100 kg Glas werden nach **Variante 1** folgende Rohstoffe eingesetzt:

Quarzsand, Körnung kleiner 0,25 mm

Tonerde techn. rein, Körnung kleiner 0,1 mm

Brandkalk techn. rein

Ba(NO₃)₂ rein

NaNO₃ rein

Borsäure rein

Spalt-MgO, techn. rein, Körnung kleiner 0,1 mm

7,0 kg

As₂O₃ rein

MgCl₂-Lösung 4,035 kg MgCl₂ · 6 H₂O, gelöst in 0,52 kg H₂O bei 20 °C

4,55 l

oder konz. MgCl₂-Lösung, Dichte bei 20 °C 1,298 g/cm³

4,56 l

oder konz. MgCl₂-Lösung, Dichte bei 30 °C 1,293 g/cm³

Variante 2 enthält mehr Spalt-MgO, dafür weniger MgCl₂-Lösung; übrige Rohstoffe wie Variante 1:

Spalt-MgO

7,4 kg

MgCl₂-Lösung 2,018 kg MgCl₂ · 6 H₂O/0,26 kg H₂O

oder konz. MgCl₂-Lösung bei 20 °C, Dichte 1,298 g/cm³

2,28 l

oder konz. MgCl₂-Lösung bei 30 °C, Dichte 1,293 g/cm³

2,29 l

Das komplette Gemenge einschließlich Scherben, die auf eine Korngröße kleiner 5 mm gebrochen werden, wird im Gemengemischer unter Zusatz von entsprechenden Mengen MgCl₂-Lösung gemischt. Das so erzeugte, noch rieselfähige Gemenge wird ohne Zwischenlagerung sofort zu einem mit den bekannten Verfahren der Pelletierung, Brikettierung oder Gemengekompaktierung verdichteten Gemenge verarbeitet, wobei insbesondere bei der Pelletierung eine Wasserzugabe von 3–6 kg auf 100 kg Gemenge ohne Scherben eine weitere Gemengeverfestigung bewirkt. Die durch Kompaktierung oder Pelletierung verdichteten Gemengeagglomerate werden nach einer Zwischenlagerung oder sofort in die flammenbeheizte Schmelzwanne eingelegt und geschmolzen.

Für ein Gemenge nach **Variante 3** wird die Zusammensetzung der Rohstoffe von Variante 1 verwendet, wobei als MgCl₂-Rohstoff eine sogenannte Endlauge der Kaliindustrie mit weniger als 10% Alkalichloriden eingesetzt wird. Die Einsatzmenge in kg errechnet sich aus dem mittels chemischer Analyse ermittelten Mg-Gehalt A (in Ma.-% MgO).

Gegenüber den bisher in bekannter Weise hergestellten Gemengen mit Quarzsand, Körnung kleiner 0,25 mm, Tonerdehydrat, Dolomit gemahlen, Körnung kleiner 0,2 mm, basischem Magnesiumkarbonat u. a. ergaben sich nach Laboruntersuchungen folgende Veränderungen im Einschmelz- und Läuterverhalten:

- Wegfall der Gemengeauflockerung und Kornturbulenz durch die Tonerdehydratzersetzung zwischen 180 und 300 °C;
- ruhig verlaufende Ca(OH)₂- und Mg(OH)₂-Dehydratisierung bei 400–600 °C;
- Zersetzung des Magnesiumoxidchlorids zwischen 850 und 1250 °C, wobei ein Chlorrest von etwa 10% in der Glasschmelze gelöst wird und bei 1500 °C zur Läuterung des Glases durch die Bildung von Alkalichlorid-Dampfblasen beiträgt;
- im Laborversuch geringfügige Erhöhung des Rauhschmelzbereiches um ca. 20 °C durch die Auflösung des Tonerderohstoffs an Stelle von entwässertem, feinstkörnigem Tonerdehydrat.

Die geringen Chloridmengen aus der MgCl₂-Lösung reichen für eine Läuterung des Glases nicht aus, so daß die bisher übliche Läuterung mit anderen Hilfsstoffen beibehalten werden muß. Eine nachteilige Beeinflussung wurde nicht beobachtet. Die Gemengebindung bleibt teilweise bis zur Zersetzung des Magnesiumoxidchlorids bei Temperaturen um 800 °C erhalten und fördert dadurch u. a. auch die Durchwärmung und den Reaktionsfortschritt beim Einschmelzen.